(12) NACH DEM VERTRAGER R DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARB. LUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- 1 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/022936 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: F01N 3/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008414

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102.37.777.4 17.

17. August 2002 (17.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BODO, Thilo-Ralf

[DE/DE]; Kreuzstrasse 70, 73730 Esslingen (DE). CHRISTNER, Bernd [DE/DE]; Heiligenbergstrasse 47, 72584 Huelben (DE). DUVINAGE, Frank [DE/DE]; Weiherstrasse 45/1, 73230 Kirchheim/Teck (DE). GOERIGK, Christian [DE/DE]; Pestalozzistrasse 9, 71404 Korb (DE). MENKE, Harald [DE/DE]; Am Heuweg 17, 71277 Rutesheim (DE). MÜLLER-LUNZ, Siegfried [DE/DE]; Bahnhofstrasse 11/1, 73614 Schomdorf (DE). NOLTE, Arnold [DE/DE]; Hombergstrasse 58, 70188 Stuttgart (DE). PAULE, Markus [DE/DE]; Matreier Strasse 10, 71404 Korb (DE).

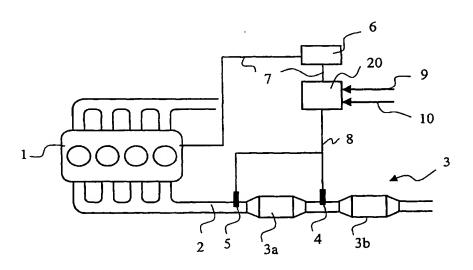
(74) Anwälte: KREISER, André usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, IMP - C106, 70546 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INTERNAL COMBUSTION ENGINE COMPRISING A REDUCING AGENT PRODUCTION UNIT AND OPERATING METHOD THEREFOR

(54) Bezeichnung: BRENNKRAFTMASCHINE MIT REDUKTIONSMITTELERZEUGUNGSEINHEIT UND BETRIEBSVERFAHREN HIERFÜR



(57) Abstract: The invention relates to an internal combustion engine comprising a reducing agent production unit (20) for producing an H₂-containing and/or NH₃-containing reduction gas that, upstream from an NO_x reduction catalyst, can be charged into the exhaust pipe (2). The invention also relates to a method for operating an internal combustion engine of the aforementioned type. According to the invention, the reducing agent production unit (20) comprises an NO_x production stage and an H₂ production stage in serial configuration, and the reducing agent production unit (20), by means of chemical reduction, forms, at least occasionally, NH₃ from NO_x produced by the NO_x production stage. The invention is used in motor vehicles, particularly in diesel engine passenger cars.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: 1. Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit und Betriebsverfahren hierfür. 2.1. Es wird eine Brennkraftmaschine mit einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zur Erzeugung eines H₂-haltigen und/oder eines NH₃-haltigen Reduktionsgases, welches stromaufwärts eines NO_x-Reduktionskatalysators (3) in die Abgasleitung (2) zugebbar ist, vorgeschlagen sowie ein Verfahren zum Betrieb einer derartigen Brennkraftmaschine. 2.2. Erfindungsgemäss weist die Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) eine NO_x-Erzeugungsstufe und eine H₂-Erzeugungsstufe in serieller Anordnung auf; für das Verfahren ist vorgesehen, dass wenigstens zeitweise von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) aus von der NO_x-Erzeugungsstufe erzeugtem NO_x durch chemische Reduktion NH₃ gebildet wird. 2.3. Anwendung in Kraftfahrzeugen, insbesondere in Personenkraftwagen mit Dieselmotor.

Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit und Betriebsverfahren hierfür

Die Erfindung betrifft eine Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit mit den Merkmalen des Oberbegriffs
des Anspruchs 1 und ein Betriebsverfahren hierfür mit den
Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 12 bzw. ein
Betriebsverfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des
Anspruchs 13.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 10128414.4 ist eine Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit beschrieben. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit dient der Erzeugung eines H2-haltigen und NH3-haltigen Reduktionsgases, welches stromaufwärts eines NOx-Reduktionskatalysators in die Abgasleitung der Brennkraftmaschine zugebbar ist, wobei der Reduktionsmittelerzeugungseinheit ein HC-haltiger (HC = Kohlenwasserstoff) Kraftstoff sowie Luft und/oder Abgas zuführbar ist. Die Erzeugung des H2-Anteils und des NH3-Anteils im Reduktionsgas erfolgt in parallelgeschalteten Einheiten, was den Einsatz von Schaltbauteilen und die Verwendung von Zwischenspeichern notwendig macht.

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Brennkraftmaschine mit einer Reduktionserzeugungseinheit und ein Betriebsverfahren hierfür anzugeben, mit welchen auf konstruktiv und verfahrenstechnisch einfache Weise Reduktionsmittel für eine wirkungsvolle Abgasreinigung bereitgestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Brennkraftmaschine mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst.

Die erfindungsgemäße Brennkraftmaschine zeichnet sich dadurch aus, dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit eine NOx-Erzeugungsstufe und eine H2-Erzeugungsstufe in serieller Anordnung aufweist. Die serielle Anordnung ermöglicht eine konstruktiv einfache Kopplung der Erzeugungsstufen mit einer geringen Zahl von Steuerventilen und einen in großem Maße voneinander unabhängigen und damit einfach zu steuernden Betrieb der Erzeugungsstufen. Das von der NOx-Erzeugungsstufe erzeugte NO_x kann bedarfsgerecht durch Reduktion mit dem von der H2-Erzeugungsstufe erzeugten H2 zu NH3 reduziert werden. Damit steht in Verbindung mit einem geeigneten Abgaskatalysator ein wirksames Reduktionsmittel für die Entfernung der im Abgas der Brennkraftmaschine vorhandenen Stickoxide zur Verfügung. Der von der H2-Erzeugungsstufe erzeugte H2 kann ebenfalls zur katalytischen Verminderung des Stickoxidgehalts im Abgas, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, eingesetzt werden.

Die H_2 -Erzeugungsstufe ist vorzugsweise als POX-Reaktor (POX = partielle Oxidation) ausgeführt. Durch entsprechende Wahl der Betriebsbedingungen des POX-Reaktors kann die Zusammensetzung des Produktgases gezielt eingestellt werden, so dass beispielsweise ein H_2 -reiches Produktgas oder ein an gecrackten, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen reiches Produktgas erhalten wird. Da kurzkettige Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff hinsichtlich der NO_x -Reduktion insbesondere bei niedrigen Temperaturen wirksamer sind als langkettige Kohlenwasserstoffe, kann mit einem solchen Reaktor ein als Brennstoff für die Brennkraftmaschine eingesetztes Mineralöl in ein wirksameres Reduktionsmittel für Stickoxide umgesetzt

licht.

werden. Ferner können auch die verschiedenen Temperaturbereiche der Wirksamkeit der von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugbaren Reduktionsmittel ausgenutzt werden, und die Zusammensetzung des Reduktionsgases an die Temperatur des NO_x -Reduktionskatalysators angepasst werden. Dadurch wird in einem breiten Temperaturbereich eine NO_x -Verminderung ermög-

Die H_2 -Ausbeute der H_2 -Erzeugung lässt sich durch Einbeziehung einer Wassergasshiftreaktion (CO + H_2 O ----> CO₂ + H_2) oder einer Steamreformingreaktion (HC + H_2 O ----> CO₂ + H_2) erhöhen. Diese können ebenfalls in der H_2 -Erzeugungsstufe ablaufen oder in einer getrennten, vorzugsweise der H_2 -Erzeugungsstufe nachgeschalteten Reaktionsstufe ablaufen. Das für das Ablaufen der Wassergasshiftreaktion bzw. die Steamreformingreaktion notwendige Wasser kann dem jeweiligen Eduktgas zugesetzt werden. Wird der Reduktionsmittelerzeugungseinheit Abgas zugeführt, so ist durch dessen Wassergehalt bereits die Voraussetzung für das Ablaufen der Wassergasshiftreaktion bzw. der Steamreformingreaktion gegeben.

Wegen der leichten Oxidierbarkeit des von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten H_2 kann zusätzlich eine rasche Aufheizung von Katalysatoren im Abgasstrang erzielt werden. Durch Zugabe des erzeugten H_2 eingangs eines Abgaskatalysators kann daher ein schnelles Anspringen dieses Katalysators erreicht werden, was insbesondere bei der Verminderung der Schadstoffemission beim Kaltstart wichtig ist. Desgleichen können Katalysatoren unter thermisch ungünstigen Bedingungen, wie beispielsweise in Unterbodenposition eines Kraftfahrzeugs, wirksam betrieben werden.

Mit der weitgehend autark arbeitenden Reduktionsmittelerzeugungseinheit kann somit weitgehend unabhängig vom Betrieb der Brennkraftmaschine Reduktionsmittel an Bord des zugehörigen Kraftfahrzeugs bereitgestellt und zur Schadstoffverminderung eingesetzt werden. Da außerdem die Reduktionsmittelerzeugungseinheit nur mit den an Bord eines Kraftfahrzeugs sowieso verfügbaren Betriebsstoffen gespeist wird, werden Zusatzbetriebsstoffe und deren Speicherung oder Zwischenspeicherung überflüssig. Außerdem entfällt weitgehend die Notwendigkeit, den Betrieb der Brennkraftmaschine zur Bereitstellung von Reduktionsmittel für die NO_x-Reduktion beispielsweise auf fette Verbrennung umzustellen, was insbesondere bei Dieselmotoren mit Schwierigkeiten verbunden ist. Insgesamt wird daher auf konstruktiv einfache Weise eine vom Betrieb der Brennkraftmaschine weitgehend unabhängige Verringerung des Schadstoffgehalts im Abgas ermöglicht.

In Ausgestaltung der Erfindung ist die NO_x -Erzeugungsstufe der H_2 -Erzeugungsstufe nachgeschaltet. Diese Anordnung kann beim Betrieb der Reduktionsmittelerzeugung Vorteile bieten. Beispielsweise kann sich das in heißem Zustand aus der vorgeschalteten H_2 -Erzeugungsstufe austretende Reduktionsgas beim Durchtritt durch die NO_x -Erzeugungsstufe abkühlen, so dass nachfolgende Bauteile thermisch nicht zu stark belastet werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die NO_x -Erzeugungsstufe der H_2 -Erzeugungsstufe vorgeschaltet. Diese Anordnung kann beim Betrieb der Reduktionsmittelerzeugung ebenfalls Vorteile bieten. Beispielsweise kann das aus der vorgeschalteten NO_x -Erzeugungsstufe austretende Gas zur Steuerung des in der nachgeschalteten H_2 -Erzeugungsstufe ablaufenden Prozesses eingesetzt werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der NO_x -Erzeugungsstufe eine NH_3 -Erzeugungsstufe nachgeschaltet. Die NH_3 -Erzeugungsstufe dient der vorzugsweise bedarfsgerechten onboard-Erzeugung von NH_3 , so dass dieses Reduktionsmittel zur NO_x -Verminderung nicht in einem Vorratsbehälter mitgeführt werden muss.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der Reduktionsmittelerzeugungseinheit eine Fraktioniereinheit zugeordnet, derart, dass von der Fraktioniereinheit niedrigsiedende Bestandteile eines zum Betrieb der Brennkraftmaschine eingesetzten Kraftstoffs abtrennbar sind, welche der H2-Erzeugungsstufe zuführbar sind. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass eine beispielsweise als POX-Reaktor ausgeführte Reduktionsmittelerzeugungseinheit leichter zu betreiben ist. Die vom Kraftstoff abgetrennten leichtsiedenden Bestandteile werden vom POX-Reaktor besser und vollständiger gecrackt. Ferner können Rußbildung und Kondensationsproblem im POX-Reaktor weitgehend vermieden werden und die Betriebstemperatur kann abgesenkt werden. Der Wirkungsgrad und die H2-Ausbeute der partiellen Kohlenwasserstoffoxidation können ebenfalls verbessert werden. Außerdem werden durch die Fraktionierung weitgehnd schwefelfreie Kraftstoffkomponenten abgetrennt. Die H2-Erzeugungsstufe wird daher nur mit niedrigsiedenden Kraftstoffkomponenten versorgt, die frei von Schwefel sind, weshalb eine Schwefelvergiftung minimiert wird.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die NO_x -Erzeugungsstufe mit der H_2 -Erzeugungsstufe im zeitlichen Wechsel in zwei Betriebsarten betreibbar, derart, dass in der ersten Betriebsart von der NO_x -Erzeugungsstufe ein NO_x -haltiges Gas erzeugbar ist und in der zweiten Betriebsart von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit ein H_2 -haltiges Gas und NH_3 -haltiges Gas erzeugbar ist. Diese Ausgestaltung ermöglicht in vorteilhafter Weise einen bedarfsgerechten Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit. In Zeitabschnitten, in welchen eine Komponente des Reduktionsgases nicht benötigt wird, kann die entsprechende Erzeugungseinheit außer Betrieb gesetzt werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der NO_x -Erzeugungsstufe ein NO_x -Zwischenspeicher nachgeschaltet. Mit dieser Ausführungsform kann die NO_x -Erzeugungsstufe auch mit

geringem Wirkungsgrad betrieben werden. Das dabei nur in geringen Konzentrationen im Produktgas vorhandene NO_x wird im NO_x -Zwischenspeicher angesammelt und steht nach einiger Zeit in größerer Menge zur Umsetzung in NH_3 zur Verfügung.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der NO_x -Zwischenspeicher zur Umsetzung von gespeichertem NO_x mit H_2 zu NH_3 ausgelegt. Mit dieser Doppelfunktion von NO_x -Speicherung und NH_3 -Bildung kann die Reduktionsmittelerzeugungseinheit besonders kompakt gestaltet werden. Als NO_x -Zwischenspeicher kann insbesondere ein NO_x -Speicherkatalysator eingesetzt werden. Im Rahmen der Erfindung kann dessen NH_3 -Bildungs-funktion bei der Regeneration durch Zufuhr von Reduktionsgas ausgenutzt werden. Vorzugsweise wird ein beispielsweise durch einen gesteigerten Rhodiumgehalt bezüglich der NH_3 -Bildungsfunktion optimierter NO_x -Speicherkatalysator eingesetzt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die H₂-Erzeugungsstufe zur Umsetzung von zugeführtem NO_x zu NH₃ ausgelegt. Wird der H₂-Erzeugungsstufe gleichzeitig NO_x aus der vorgeschalteten NO_x-Erzeugungsstufe und HC-haltiger Kraftstoff zugeführt, kann in einem einzigen, vorzugsweise katalytischen, Prozesschritt sowohl H₂ als auch NH₃ erzeugt. Bei der unter reduzierenden Bedingungen ablaufenden partiellen Kohlenwasserstoffoxidation ist die Reduktion von NO_x zu NH₃ aus thermodynamischen Gründen bevorzugt, weshalb dieser Reduktionsschritt in vorteilhafter Weise in einem Prozessschritt mit der H₂-Erzeugung zusammengefasst werden kann. Auf diese Weise wird in einem Prozessschritt ein NH₃- und H₂-haltiges Reduktionsgas erzeugt. Dabei wird die Erzeugung des NH₃- und H₂-haltigen Reduktionsgases vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die NO_x -Erzeugungsstufe zur Erzeugung von NO_x aus Luft/und oder sauer-

stoffhaltigem Abgas ausgelegt. Vorzugsweise wird in der NO_{x} -Erzeugungsstufe NO_{x} in einem Plasmaprozess, durch einen elektrischen Lichtbogen oder durch eine Corona-Entladung erzeugt. In Verbindung mit der nachgeschalteten Reduktion des NO_{x} wird somit NH_{3} ausschließlich aus Bestandteilen der Luft und des mitgeführten Kraftstoffs erzeugt, weshalb auf die Bevorratung eines NH_{3} -freisetzenden Stoffes, wie beispielsweise Harnstoff, verzichtet werden kann.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung weist der NO_x -Reduktionskatalysator eine Denox-Katalysatorstufe zur Umsetzung von NO_x mit H_2 und eine SCR-Katalysatorstufe zur Umsetzung von NO_x mit NH_3 auf. In beiden Fällen kann die NO_x -Reduktion bei mageren Abgasbedingungen stattfinden, weshalb die Brennkraftmaschine vorzugsweise ständig mager betrieben wird, und damit der volle Verbrauchsvorteil des Magerbetriebs ausgeschöpft werden kann. Zusätzlich können die unterschiedlichen Temperaturbereiche der Wirksamkeit der beiden Katalysatorstufen ausgenutzt werden, weshalb in einem breiten Temperaturbereich eine wirksame Stickoxidverminderung erzielt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- a) Erzeugung eines NO_x -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten NO_x -Erzeugungsstufe aus der NO_x -Erzeugungsstufe zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Zwischenspeicherung von NO_x bei der Durchleitung des im Verfahrensschritt a erzeugten NO_x -haltigen Gases durch einen der NO_x -Erzeugungsstufe nachgeschalteten und der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten NO_x -Zwischenspeicher,
- c) Erzeugung eines $\rm H_2$ -haltigen Gases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten und dem $\rm NO_x$ -Zwischenspeicher vorgeschalteten $\rm H_2$ -Erzeugungsstufe aus der $\rm H_2$ -Erzeugungs-

stufe zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,

d) Umsetzung von im NO_x -Zwischenspeicher gespeicherten NO_x mit dem im Verfahrensschritt c erzeugten Gas zu NH_3 , so dass ein H_2 -haltiges und NH_3 -haltiges Reduktionsgas erzeugt wird, wobei die Verfahrensschritte a und b mit den Verfahrensschritten c und d in zeitlichem Wechsel durchgeführt werden.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensführung erfolgt die NOx-Erzeugung und NOx-Zwischenspeicherung in zeitlichem Wechsel mit der Erzeugung eines H2-haltigen, reduzierenden Gases, Freisetzung des zwischengespeicherten NOx und dessen Reduktion zu NH3. Dem NOx-Reduktionskatalysator wird intermittierend ein H₂-/NH₃-haltiges Reduktionsgas zugeführt. Da jedoch vorzugsweise ein NH3-speichernder SCR-Katalysator als NOx-Reduktionskatalysator eingesetzt wird, kann dieser dennoch im Abgas enthaltenes NO_x kontinuierlich reduzieren, da in den Betriebsphasen, in denen dem Katalysator kein NH3 zugeführt wird, in der vorigen Betriebsphase zugeführtes und eingespeichertes NH3 zur NOx-Reduktion verwendet wird. Durch die NOx-Zwischenspeicherung in den Betriebsphasen der NOx-Erzeugung erfolgt eine Anreicherung des erzeugten NOx, welches bei Zufuhr von Reduktionsgas mit reduzierender Zusammensetzung in erhöhter Konzentration vom NOx-Zwischenspeicher wieder abgegeben und zu NH3 umgesetzt wird. Folglich kann das Reduktionsmittel NH3 in vergleichsweise großer Konzentration dem NOx-Reduktionskatalysator zugeführt werden.

In Ausgestaltung des Verfahrens wird die NO_x -Umsetzung zu NH_3 in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten, dem NO_x -Zwischenspeicher nachgeschalteten katalytischen NH_3 -Erzeugungsstufe durchgeführt. Vorzugsweise umfasst die NH_3 -Erzeugungsstufe einen NH_3 -Bildungskatalysator der die reduktive Umsetzung von NO_x zu NH_3 katalysiert. Ein Katalysator

mit einem bezüglich der NH_3 -Bildung sehr hohen Wirkungsgrad ist beispielsweise in der nichtvorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 10214686.1 beschrieben. Wird einem solchen Katalysator NO_x und H_2 -haltiges Reduktionsgas zugeführt, so erfolgt zu einem hohen Prozentsatz eine Umsetzung von NO_x zu NH_3 .

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird die Zwischenspeicherung von NO_x und die NO_x-Umsetzung zu NH₃ mit einem katalytischen NO_x-Zwischenspeicher durchgeführt. Der katalytische NO_x-Zwischenspeicher verfügt hierzu vorzugsweise über eine NH₃-Bildungsfunktion, derart, dass gespeichertes NO_x unter reduzierenden oder stöchiometrischen Bedingungen zumindest teilweise zu NH₃ reduziert wird. Ein derartiges Verhalten zeigen beispielsweise NO_x-Speicherkatalysatoren, die hier vorzugsweise eingesetzt werden. Durch die in einem katalytischen Bauteil integrierten Funktionen der NO_x-Zwischenspeicherung und der NH₃-Bildung kann eine kompakte Bauweise der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erreicht werden.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- a) Erzeugung eines NO_x -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten NO_x -Erzeugungsstufe aus der NO_x -Erzeugungsstufe zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Erzeugung eines H_2 -haltigen und NH_3 -haltigen Reduktionsgases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten und der NO_x -Erzeugungsstufe nachgeschalteten H_2 -Erzeugungsstufe aus der H_2 -Erzeugungsstufe zugeführtem, im Verfahrensschritt a erzeugten NO_x -haltigen Gases, zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas.

Mit dieser erfindungsgemäßen Verfahrensführung erfolgt eine kontinuierliche Erzeugung eines H₂-haltigen und NH₃-haltigen Reduktionsgases und dessen Zufuhr zum NO_x-Reduktionskatalysator. Vorzugsweise weist die H₂-Erzeugungsstufe einen Katalysator mit NH₃-Bildungsfunktion auf, und es wird von der H₂-Erzeugungsstufe ein H₂-haltiges und NH₃-haltiges Reduktionsgas erzeugt. Die H₂-Abspaltung aus dem HC-haltigen Kraftstoff in der H₂-Erzeugungsstufe und die Reduktion des beigegebenen NO_x zu NH₃ erfolgt im gleichen Prozess. Somit wird in einem Prozessschritt ein H₂- und NH₃-haltiges Reduktionsgas erzeugt. Dies vereinfacht in vorteilhafter Weise die Ausführung der Reduktionsmittelerzeugungseinheit.

In Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zugeordneten Fraktioniereinheit ein an niedrigsiedenden Bestandteilen angereicherter Kraftstoff gewonnen, der der Reduktionsmittelerzeugungseinheit zur Reduktionsgaserzeugung zugeführt wird. Die H2-Erzeugungsstufe wird dadurch mit niedermolekularen Kohlenwasserstoffen versorgt, wodurch dessen Eduktgasstrom besser homogenisiert wird, Verkokungen vermieden werden und die H2-Ausbeute gesteigert wird.

In Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren ist der NO_x -Reduktionskatalysator in eine Denox-Katalysatorstufe zur Umsetzung von NO_x mit H_2 und in eine SCR-Katalysatorstufe zur Umsetzung von NO_x mit NH_3 aufgeteilt, und das Reduktionsgas wird in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung eingangsseitig der SCR-Katalysatorstufe (3a) oder eingangsseitig der Denox-Katalysatorstufe (3b) dem Abgas zugeführt. Da die Katalysatorstufen unterschiedliche Temperaturbereiche ihrer Wirksamkeit aufweisen, und die von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsmittel HC, H_2 , NH_3 bei unterschiedlichen Temperaturen ihre optimale Wirkung besit-

zen, kann damit in einem breiten Temperaturbereich eine hohe NO_x -Verminderung im Abgas erzielt werden. Die Denox-Katalysatorstufe kann außerdem zur Reduktion von NO_x mit HC ausgelegt sein was den Anwendungsbereich des Reduktionsgases erweitert.

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird die Menge und/oder die Zusammensetzung des von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsgases in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Brennkraftmaschine eingestellt. Vorzugsweise wird von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit bei mengenmäßig großer NO_x-Emission der Brennkraftmaschine mehr Reduktionsgas bereitgestellt, als bei niedriger. Der Prozess der Reduktionsgaserzeugung wird vorzugsweise so gesteuert, dass die Wirkung des jeweiligen NOx-Reduktionskatalysators optimal ausgenützt wird. Bei niedriger Last der Brennkraftmaschine bzw. niedriger Abgastemperatur wird vorzugsweise ein H2-reiches Reduktionsgas erzeugt. Bei höherer Last der Brennkraftmaschine bzw. höherer Abgastemperatur wird die Reduktionsmittelerzeugungseinheit vorzugsweise so betrieben, dass das Reduktionsgas mehr NH3 enthält. Dadurch kann wiederum ein im Abgasstrang der Brennkraftmaschine angeordneter SCR-Katalysator mit höherem NO_x-Umsatz betrieben werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und zugehörigen Beispielen näher erläutert. Dabei zeigen:

- Fig. 1 ein schematisches Blockbild einer Brennkraftmaschine mit Reduktionsmittelerzeugungseinheit,
- Fig. 2 ein schematisches Blockbild eines Aufbaus einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit,
- Fig. 3 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,



- Fig. 4 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,
- Fig. 5 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer weiteren Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit,
- Fig. 6 ein schematisches Blockbild des Aufbaus einer Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit mit zugeordneter Fraktioniereinheit.

In Fig. 1 ist eine hier beispielhaft als vierzylindriger Dieselmotor ausgeführte Brennkraftmaschine 1 dargestellt. Im Folgenden wird vereinfachend von einem Motor gesprochen. Das im Verbrennungsprozess erzeugte Abgas wird über die Abgasleitung 2 in die Umgebung geleitet. In der Abgasleitung 2 ist ein hier beispielhaft die Katalysatorstufen 3a und 3b umfassender NO_x -Reduktionskatalysator 3 angeordnet.

Die Katalysatorstufe 3a ist als SCR-Katalysator ausgeführt, mit welchem mit NH $_3$ als Reduktionsmittel eine NO $_x$ -Verminderung unter mageren Abgasbedingungen erfolgt. Es kann ein SCR-Katalysator auf V $_2$ O $_5$ /WO $_3$ /TiO $_2$ -Basis als Vollextrudat oder ein anderer für die NO $_x$ -Reduktion mit NH $_3$ geeigneter Katalysator eingesetzt werden. Der Temperaturbereich der Wirksamkeit der Katalysatorstufe 3a liegt typischerweise zwischen 200° C und 400° C.

Die Katalysatorstufe 3b ist als Denox-Katalysator ausgeführt, mit welchem mit H_2 und/oder HC als Reduktionsmittel eine NO_x -Verminderung unter mageren Abgasbedingungen erfolgt. Eingesetzt wird vorzugsweise ein edelmetallhaltiger Katalysator, es kann jedoch auch ein Cu-ausgetauschter Zeolith oder ein anderer für die NO_x -Reduktion mit H_2 oder HC geeigneter Katalysator eingesetzt werden. Der Temperaturbereich der Wiksam-

CT/EP2003/008414

keit der Katalysatorstufe 3b liegt mit H_2 als Reduktionsmittel typischerweise zwischen 80° C und 200° C, mit HC als Reduktionsmittel zwischen 180° C und 400° C.

Zur Erzeugung der Reduktionsmittel H₂ und/oder NH₃ dient die dem Motor zugeordnete Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20. Zu diesem Zweck können ihr Kraftstoff bzw. Luft oder Abgas über die Kraftstoffzufuhrleitung 9 bzw. über die Gaszufuhrleitung 10 bedarfsgerecht zugeführt werden. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verfügt über eine nicht dargestellte geregelte Beheizung, welche hauptsächlich zum Anfahren in Betrieb ist. Das von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 erzeugte Reduktionsgas kann über die Zugabeleitung 8 und die Zugabestellen 4, 5 dem Abgas eingangsseitig der Katalysatorstufen 3a, 3b bedarfsgerecht zugegeben werden.

Der Motorbetrieb und der Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird von einem Motorsteuergerät 6 gesteuert, welches zu diesem Zweck über Steuerleitungen 7 mit dem Motor 1 bzw. mit der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verbunden ist.

Selbstverständlich können dem Motor 1 oder der Abgasanlage weitere, Bauteile zugeordnet sein, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Insbesondere können dies weitere katalytische Reinigungseinheiten, ein Partikelfilter und Sensoren in der Abgasleitung 2 sowie übliche weitere Motorbestandteile wie Einspritzanlage, Abgasturbolader, Bauteile zur Abgasrückführung usw. sein. Ebenfalls nicht dargestellt sind schaltbare bzw. einstellbare Absperrorgane in der Zugabeleitung 8 und den Zufuhrleitungen 9, 10.

Die Reduktionsmitteleinheit 20 wird nun so betrieben, dass in Abhängigkeit von der NO_x -Emission des Motors 1 Reduktionsgas

WO 2004/022936

CT/EP2003/008414

erzeugt und eingangsseitig der Katalysatorstufen 3a und/oder 3b dem Abgas zugegeben wird. Hierzu verfügt das Motorsteuergerät 6 beispielsweise über Kennfelder, in denen die NO_x -Emission in Abhängigkeit vom Motorbetriebpunkt abgelegt ist. Der Prozess der Reduktionsgaserzeugung wird vom Motorsteuergerät 6 gesteuert und überwacht, wobei das Motorsteuergerät 6 über alle notwendigen Informationen bezüglich der Reduktionsgaszusammensetzung und den Betriebszustand der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 verfügt.

Das Motorsteuergerät 6 steuert die Zugabemengen von Luft bzw. Abgas sowie Kraftstoff und den Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 vorzugsweise so, dass bei niedriger Abgastemperatur Reduktionsgas hauptsächlich über die Zugabestelle 4 eingangs des Denox-Katalysators 3b dem Abgas zugeführt wird. Die Reduktionsgaserzeugung wird dabei so gesteuert, dass das Reduktionsgas überwiegend H2 als Reduktionsmittel enthält. Somit wird auch bei niedriger Abgastemperatur bzw. bei niedriger Temperatur der Katalysatorstufe 3b eine wirksame NOx-Verminderung des Motorabgases erreicht. Die Zugabemenge des Reduktionsgases wird dabei vom Motorsteuergerät 6 entsprechend des NOx-Gehalts des Abgases der Abgastemperatur bzw. der Temperatur der Katalysatorstufe 3b sowie des H2-Gehalts des Reduktionsgases eingestellt. Vorzugsweise wird ein molares Verhältnis von etwa 3:1 von H2 : NOx eingangsseitig des Denox-Katalysators 3b eingestellt. Gerät bei steigender Abgastemperatur die Katalysatorstufe 3b aus dem Temperaturbereich ihrer Wirksamkeit, so wird die Zugabemenge an vorwiegend H2-haltigem Reduktionsgas an der Zugabestelle 4 vermindert bzw. eingestellt. Gleichzeitig wird der Betrieb der Reduktionsmittelerzeugungseinheit so umgestellt, dass sich ein erhöhter NH3-Anteil im Reduktionsgas ergibt und das Reduktionsgas an der Zugabestelle 5 eingangs der Katalysatorstufe 3a dem Abgas zugegeben. Da mit steigender Abgastemperatur der SCR-Katalysator der Katalysatorstufe 3a in zunehmendem Maße wirksam wird, erfolgt nun hauptsächlich an diesem Katalysator die NO_x-Verminderung.

Bei noch weiter steigender Abgastemperatur kann auch der SCR-Katalysator der Katalysatorstufe 3a aus dem Temperaturbereich seiner Wirksamkeit geraten. In diesem Fall wird die Reduktionsgaserzeugung so umgestellt, dass von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 hauptsächlich gecrackter Kraftstoff mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen erzeugt wird. Dieses Reduktionsgas kann dann dem weiter stromab liegenden und damit weniger heißen Denox-Katalysator der Katalysatorstufe 3b zugeführt werden. An diesem Katalysator findet bei Temperaturen um etwa 300° C eine NO_x-Reduktion mit diesen Kohlenwasserstoffen statt.

Es versteht sich, dass in der Abgasleitung 2 weitere hier nicht dargestellte Katalysatoren angeordnet sein können, denen ebenfalls über eine entsprechende Zugabestelle bei Bedarf Reduktionsgas zugeführt werden kann. Insbesondere kann zur Emissionsminderung bei einem Kaltstart des Motors 1 H2-haltiges Reduktionsgas eingangs eines motornah angeordneten Startkatalysators ins Abgas zudosiert werden. Damit kann eine rasche Aufheizung des Startkatalysators erreicht werden. Folglich können auf diese Weise Schadstoffe bereits in einer frühen Phase des Motorwarmlaufs aus dem Abgas entfernt werden.

Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer bevorzugten Ausführungsform. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 umfasst hier eine $\rm H_2\text{-}Er\text{-}zeugungsstufe}$ 21, eine $\rm NO_x\text{-}Erzeugungsstufe}$ 22, einen $\rm NO_x\text{-}Zwi\text{-}schenspeicher}$ 23 und eine $\rm NH_3\text{-}Erzeugungsstufe}$ 24 in serieller Anordnung. Der $\rm H_2\text{-}Erzeugungsstufe}$ 21 ist Kraftstoff über die

Kraftstoffzufuhrleitung 9 und Luft und/oder Abgas über die Gaszufuhrleitung 10 mengenreguliert zuführbar. Der NO_x -Erzeugungsstufe 22 ist ebenfalls Luft und/oder Abgas über einen Abzweig der Gaszufuhrleitung 10 mengenreguliert zuführbar. Die zur Mengenregulierung eingesetzten Mittel sind hierbei nicht dargestellt.

Die dargestellte Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird vorzugsweise im Wechsel so betrieben, dass abwechselnd NH3 und/oder H2 erzeugt wird, oder NOx erzeugt wird. Zur Erzeugung von H2 wird die als katalytischer POX-Reaktor ausgeführte H_2 -Erzeugungsstufe 21 falls nötig zunächst mittels einer nicht dargestellten elektrischen Heizung auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Die Betriebstemperatur des im POX-Reaktor angeordneten Katalysators beträgt dabei etwa 600° C bis 1000° C. Danach werden dem POX-Reaktor Kraftstoff und Luft bzw. Abgas in einem von dem Motorsteuergerät festgelegten Mengenstrom zugeführt. Dabei wird ein Luft-/Kraftstoffverhältnis von vorzugsweise etwa $\lambda = 0.3$ eingestellt. Bei diesem Lambdawert läuft im POX-Reaktor die partielle Kraftstoffoxidation praktisch rußfrei ab. Reaktionsprodukt ist ein Reduktionsgas mit einer Zusammensetzung, die stark von der Prozessführung, d.h. hauptsächlich von der Temperatur des POX-Katalysators und vom eingestellten Luft-/Kraftstoffverhältnis, abhängt. Typische Gehalte der Reduktionsmittel H_2 bzw. CO sind etwa 18 %. Das Reduktionsgas kann zusätzlich noch einen gewissen Gehalt an niedermolekularen Kohlenwasserstoffen aufweisen.

Dieses Reduktionsgas wird nun durch die NO_x -Erzeugungsstufe 22 geleitet, welche in dieser Phase der Reduktionsgaserzeugung außer Betrieb ist. Nach Durchleitung durch die NO_x -Erzeugungsstufe 22 durchströmt das Reduktionsgas den NO_x -Zwischenspeicher 23, welcher einen NO_x -Adsorber enthält. Der

NOx-Adsorber kann beispielsweise ein keramischer Wabenkörper sein, der mit einem Material beschichtet ist, welches bei oxidierenden Bedingungen NOx durch Adsorption bzw. Absorption aufnimmt und bei reduzierenden Bedingungen wieder abgibt. Dafür kommt beispielsweise ein NO_x-Adsorbermaterial auf Silber-Basis in Frage. Falls der NOx-Zwischenspeicher 23 vor Durchströmen mit dem von der H2-Erzeugungsstufe 21 erzeugten Reduktionsgas mit NO_x beladen worden ist, wird dieses folglich freigesetzt. Das mit NO_x angereicherte Reduktionsgas wird weiter der NH3-Erzeugungsstufe 24 zugeführt. Diese enthält vorzugsweise einen Katalysator mit edelmetallhaltiger Beschichtung. Von diesem Katalysator wird die Reduktion des NOx zu NH3 katalysiert, so dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 schließlich ein NH3- und H2-haltiges Reduktionsgas über die Reduktionsgasleitung 8 verlässt und an einer der oder beiden Zugabestellen 4, 5 dem Abgas des Motors 1 zugegeben wird (vergl. Fig. 1).

Kommt die NH3-Bildung, beispielsweise durch Erschöpfung der im NO_x -Zwischenspeicher 23 gespeicherten NO_x -Menge, zum Erliegen, so kann, falls dies erforderlich ist, der Betrieb $\ \, \text{der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 zur NO_x-} \\ \text{Erzeugung}$ umgestellt werden. Zu diesem Zweck wird die Zufuhr von Luft bzw. Abgas sowie die Zufuhr von Kraftstoff zur H2-Erzeugungsstufe 21 abgestellt. Daraufhin wird der NOx-Erzeugungsstufe 22 Luft und/oder sauerstoffhaltiges Abgas zugeführt. In der NO_x-Erzeugungsstufe 22 wird daraufhin beispielsweise ein Plasmaprozess gestartet oder ein elektrischer Lichtbogen oder eine Corona-Entladung gezündet. Durch einen derartigen Prozess wird in der stickstoff- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre der $\mathrm{NO}_{\mathrm{x}}\text{-}\mathrm{Erzeugungseinheit}$ NO_{x} erzeugt. Vorzugsweise wird ein NTP-Prozess (NTP = nichtthermisches Plasma) gestartet und für die gewünschte Zeit der NO_x -Erzeugung aufrechterhalten. Das mit diesem Prozess erzeugte NOx besitzt einen hohen NO_2 -Anteil von typischerweise mehr als 50 %, was die nachfolgende Einspeicherung nach Zufuhr des Produktgases zum NO_x -Zwischenspeicher 23 verbessert. Wie oben beschrieben, ist dieser in der Lage, das zugeführte NO_x durch Adsorption oder Absorption aufzunehmen. Das von NO_x befreite Gas wird weiter durch die NH_3 -Erzeugungsstufe geleitet, von wo es im Wesentlichen unverändert über die Reduktionsgasleitung 8 an einer der Zugabestellen 4, 5 dem Abgas des Motors 1 zugegeben wird (vergl. Fig. 1). Ist der NO_x -Zwischenspeicher 23 mit NO_x gesättigt oder es ist aus anderen Gründen die Zufuhr von reduzierendem Gas zu einer Katalysatorstufe erforderlich, wird die NO_x -Erzeugung beendet und die Erzeugung von reduzierend wirkendem Reduktionsgas wie oben beschrieben wieder vorgenommen.

Fig. 3 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Die Bezeichnung und die Funktion der wirkungsgleichen Bauteile entspricht dabei der in Fig. 2. Im Vergleich zu der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform unterscheidet sich die in Fig. 2 dargestellte Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 durch die Vertauschung von H_2 -Erzeugungsstufe 21 und NO_x -Erzeugungsstufe 22. Auch die in Fig. 3 dargestellte Ausführungsform der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 wird vorzugsweise im Wechsel so betrieben, dass abwechselnd NH3 und/oder H2 erzeugt wird, oder NOx erzeugt wird. In den Betriebsphasen mit NO_x-Erzeugung ist nun jedoch die H₂-Erzeugungsstufe 21 außer Betrieb und das NOx-haltige Produktgas der NO_x -Erzeugungsstufe 22 durchströmt die H_2 -Erzeugungsstufe 21. Dabei kann in der erhitzten H_2 -Erzeugungsstufe 21 eine Regeneration von eventuell durch den Crackprozess verursachten Verkokungen erfolgen, was die Funktionsfähigkeit des POX-Katalysators verbessert. Analog zur Funktion der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird im NO_x-Zwischenspeicher 23

dem Gas NO_x durch Speicherung entzogen. Nach Umstellen des Betriebs der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 durch Beendigung der NO_x-Erzeugung und Inbetriebnahme der H₂-Erzeugungsstufe 21 durchströmt reduzierendes, H₂-haltiges Reduktionsgas den NO_x-Zwischenspeicher 23 wobei, wie oben beschrieben, die Freisetzung des gespeicherten NO_x erfolgt. In der nachgeschalteten NH₃-Erzeugungsstufe 24 findet daraufhin eine Umsetzung des gespeicherten NO_x zu NH₃ statt und das Reduktionsgas wird mit NH₃ angereichert. Das erzeugte Reduktionsgas wird, wie weiter oben beschrieben, bedarfsgerecht eingangs einer Katalysatorstufen in die Abgasleitung eingespeist.

Fig. 4 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Analog zu den Ausführungsformen der Fig. 2 und Fig. 3 wird auch diese Variante im Wechsel betrieben. Die Unterschiede im Aufbau und in der Wirkungsweise im Vergleich zu den Ausführungsformen der Fig. 2 und 3 werden nachfolgend erläutert. Der NO_x -Erzeugungsstufe 22 ist hier eine NO_x -Speicherkatalysatorstufe 26 nachgeschaltet, welche gleichzeitig die Funktion der NO_x-Zwischenspeicherung und der NH₃-Bildung erfüllt. Bei der Zuführung von reduzierendem Reduktionsgas aus der H2-Erzeugungsstufe 21 zur NOx-Speicherkatalysatorstufe 26 wird dort gespeichertes NOx freigesetzt und gleichzeitig zu NH3 reduziert. Dieser, bei üblichen NOx-Speicherkatalysatoren auftretende Effekt kann somit in vorteilhafter Weise ausgenutzt werden. Vorzugsweise wird in der Stufe 26 ein NO_x-Speichermaterial eingesetzt, welches in Bezug auf die NH₃-Bildung beispielsweise durch einen erhöhten Rhodiumgehalt optimiert ist. Eine weitere Vereinfachung wird dadurch erreicht, dass der NO_x-Erzeugungsstufe 22 das zur NO_x-Erzeugung notwendige Gas über die H2-Erzeugungsstufe 21 zugeführt wird, weshalb auf einen Abzweig in der Gaszufuhrleitung 10 verzichtet werden kann. Im Vergleich zu den Ausführungsformen der Fig. 2 und Fig. 3 werden somit Bauteile eingespart, wodurch die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 einfacher ausgeführt werden kann.

Fig. 5 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Wie nachfolgend erläutert, kann diese Ausführungsform kontinuierlich betrieben werden, d.h. die NO_x -Erzeugung und die NH3-Erzeugung können gleichzeitig erfolgen. Zu diesem Zweck ist eine Reaktorstufe 25 vorgesehen, in welcher gleichzeitig eine H2-Erzeugung, vorzugsweise durch einen katalytischen partiellen Oxidationsprozess, und eine Reduktion von aus der NO_x-Erzeugungsstufe 22 zugeführtem NO_x abläuft. Die NOx-Erzeugung wird dabei wie in den oben beschriebenen Ausführungsformen vorgenommen. Das notwendige Eduktgas wird der NO_x-Erzeugungsstufe 22 über die Gaszufuhrleitung 10 bedarfsgerecht zugeführt. Die Gaszufuhrleitung kann zusätzlich einen Abzweig zur Reaktorstufe 25 aufweisen. Der Reaktorstufe 25 wird kohlenwasserstoffhaltiger Kraftstoff über die Zufuhrleitung 9 zugeführt. Vorzugsweise wird beim Betrieb der Reaktorstufe 25 dort ein Luft-/Kraftstoffverhältnis von etwa $\lambda = 0.3$ eingestellt. Somit liegen einerseits für die H2-Erzeugung durch partielle Oxidation und andererseits für die Reduktion von NO_x zu NH₃ thermodynamisch die bevorzugte Verhältnisse vor, so dass in einem Prozess sowohl H2 als auch NH3 erzeugt werden können. Das Mengenverhältnis dieser beiden Komponenten kann dabei bedarfsgerecht durch entsprechende Einstellung von der Reaktorstufe 25 zugeführtem Kraftstoff bzw. NOx eingestellt werden.

Fig. 6 zeigt schematisch den Aufbau der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Die Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 enthält analog zu der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform eine der NO_x -Erzeugungsstufe 22 nachgeschaltete H_2 -Erzeugungsstufe 21. Die weiter nachgeschaltete NO_x -Speicherkatalysatorstufe 26 dient

 $\text{der NO}_{x}\text{-Zwischenspeicherung und der NH}_{3}\text{-Erzeugung.}$ Die Anlage wird vorzugsweise im Wechsel von ${\rm NO}_{\rm x}\text{-}{\rm Erzeugungsphasen}$ und ${\rm H}_2\text{-}$ bzw. NH_3 -Erzeugungsphasen betrieben. Zur NO_x -Erzeugung wird die NO_x -Erzeugungsstufe 22 mit Luft und/oder Abgas über die Gaszufuhrleitung 10 versorgt. Über einen Abzweig kann der ${\rm H_2-}$ Erzeugungsstufe 21 ebenfalls Luft und/oder Abgas zugeführt werden. Der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 ist ferner eine Fraktioniereinheit 27 zugeordnet, in welcher aus dem für den Motorbetrieb vorgesehenen Kraftstoff niedrigsiedende Bestandteile in einem Fraktionierprozess abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wird die Fraktioniereinheit 27 über die Kraftstoffzufuhrleitung 9 mit Kraftstoff aus dem hier nicht dargestellten Vorratsgefäß des Motors versorgt. Über die Rückführleitung 9b wird der an niedrigsiedenden Bestandteilen abgereicherte Kraftstoff wieder zurückgeführt. Die abgetrennten niedrigsiedenden Kraftstoffbestandteile werden zur H_2 -Erzeugungs der H_2 -Erzeugungsstufe 21 über die Kraftstoffzufuhrleitung 9a zugeführt. Durch die Tatsache, dass die H_2 -Erzeugungsstufe 21 mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen betrieben wird, kann die H2-Erzeugung mit größerer Ausbeute erfolgen und die Gefahr einer Verkokung des POX-Katalysators vermindert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die niedrig-siedenden Kraftstoffbestandteile im Bedarfsfall nur gering aufzubereiten und dem mageren Abgas eingangseitig eines Denox-Katalysators zuzugeben. Dadurch kann im Temperaturbereich von etwa 200° C bis 350° C eine wirksame NO_{x} -Verminderung erzielt werden. Zur Erhöhung der ${\rm H_2\text{-}Ausbeute}$ bei der Reduktionsgaserzeugung kann der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 generell zusätzlich Wasser zugeführt werden. Das Wasser kann hierbei einem Vorratsbehälter des zugehörigen Fahrzeugs entnommen werden oder durch Auskondensieren aus dem Motorabgas gewonnen werde. Das Wasser kann beispielsweise für einen Steam-Reformingprozess in der H_2 -Erzeugungsstufe 21 genutzt werden. Dies hat neben der Erhöhung des H_2 -Gehalts im erzeugten Reduktionsgas zusätzlich den Vorteil, dass dieser endotherme Prozess die Wärme- und Energiebilanz der H_2 -Erzeugung verbessert. Außerdem wird ein größerer Spielraum beim

CT/EP2003/008414

Temperaturmanagement der H_2 -Erzeugungsstufe 21 und der gesamten Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 gewonnen. Das Wasser kann jedoch auch einer der H_2 -Erzeugungsstufe 21 nachgeschalteten Wassergasshiftstufe zugeführt werden. Das dadurch an H_2 angereicherte Reduktionsgas besitzt eine höhere Selektivität bei der NH_3 -Erzeugung und bei der NO_x -Reduzierung an einem Denox-Katalysator. Zugleich wird der CO-Gehalt im Reduktionsgas vermindert, was einer Vergiftung des Denox-Katalysators durch CO-Belegung aktiver katalytischer Zentren vorbeugt.

Es versteht sich, dass der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 ferner Wärmetauscher zugeordnet sein können, um die Wärmeund Energiebilanz des Gesamtprozesses und die Prozessführung zu verbessern. So kann beispielsweise zur Vorwärmung der zugeführten Luft bzw. des zugeführten Abgases ein Wärmetauscher in der Gaszufuhrleitung 10 vorgesehen sein. Es können jedoch auch Wärmetauscher in der Reduktionsmittelerzeugungseinheit 20 vorgesehen sein, beispielsweise um den Wärmeinhalt des heißen Produktgasstroms der H2-Erzeugungs-stufe oder der NH3-Erzeugungsstufe zur Vorwärmung des Eduktgases einer vorgelagerten Stufe zu nutzen.

<u>Patentans</u>prüche

- 1. Brennkraftmaschine, insbesondere Dieselmotor, mit
 - einer Abgasleitung (2), in welcher ein NO_x -Reduktions-katalysator (3) angeordnet ist und mit
 - einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zur Erzeugung eines H₂-haltigen und NH₃-haltigen Reduktionsgases, welches stromaufwärts des NO_x-Reduktionskatalysators (3) in die Abgasleitung (2) zugebbar ist, wobei der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) ein HC-haltiger Kraftstoff sowie Luft und/oder Abgas zuführbar sind,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) eine NO_x -Erzeugungsstufe (22) und eine H_2 -Erzeugungsstufe (21; 25) in serieller Anordnung aufweist.

- 2. Brennkraftmaschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die NO_x -Erzeugungsstufe (22) der H_2 -Erzeugungsstufe (21; 25) nachgeschaltet ist.
- 3. Brennkraftmaschine nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die NO_x-Erzeugungsstufe (22) der H₂-Erzeugungsstufe (21; 25) vorgeschaltet ist.

- 4. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der NO_x-Erzeugungsstufe (22) eine NH₃-Erzeugungsstufe (24; 25; 26) nachgeschaltet ist.
- 5. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche,
 da durch gekennzeichnet,
 dass der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) eine
 Fraktioniereinheit (27) zugeordnet ist, derart, dass von
 der Fraktioniereinheit (27) niedrigsiedende Bestandteile
 eines zum Betrieb der Brennkraftmaschine (1) eingesetzten
 Kraftstoffs abtrennbar sind, welche der H2-Erzeugungsstufe (21; 25) zuführbar sind.
- 6. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche, dad urch gekennzeich hnet, die Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) im zeitlichen Wechsel in zwei Betriebsarten betreibbar ist, derart, dass in der ersten Betriebsart von der NO_x -Erzeugungsstufe (22) ein NO_x -haltiges Gas erzeugbar ist und in der zweiten Betriebsart von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) ein H_2 -haltiges und NH_3 -haltiges Reduktionsgas erzeugbar ist.
- 7. Brennkraftmaschine nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der NO_x -Erzeugungsstufe (22) ein NO_x -Zwischenspeicher (23; 26) nachgeschaltet ist.
- 8. Brennkraftmaschine nach Anspruch 7, dadurch gekennzeich hnet, dass der NO_x -Zwischenspeicher (26) zur Umsetzung von gespeichertem NO_x mit H_2 zu NH_3 ausgelegt ist.

- 9. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die H_2 -Erzeugungsstufe (21; 25) zur Umsetzung von zugeführtem NO_x zu NH_3 ausgelegt ist.
- 10. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass die NO_x -Erzeugungsstufe (22) zur Erzeugung von NO_x aus Luft/und oder sauerstoffhaltigem Abgas ausgelegt ist.
- 11. Brennkraftmaschine nach einem der vorangehenden Ansprüche, dad urch gekennzeichnet, dass der NO_x-Reduktionskatalysator (3) eine Denox-Katalysatorstufe (3b) zur Umsetzung von NO_x mit H₂ und eine SCR-Katalysatorstufe (3a) zur Umsetzung von NO_x mit NH₃ aufweist.
- 12. Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine, insbesondere eines Dieselmotors, mit
 - einer Réduktionsmittelerzeugungseinheit (20) und mit
 - einer Abgasleitung (2), in welcher ein NO_x -Reduktions-katalysator (3) angeordnet ist,

wobei ein von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) erzeugtes Reduktionsgas stromaufwärts des NO_x -Reduktionskatalysators (3) dem Abgas zugegeben wird,

- dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktionsgaserzeugung folgende Verfahrensschritte umfasst:
- a) Erzeugung eines NO_x -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten NO_x -Erzeugungsstufe (22) aus der NO_x -Erzeugungsstufe (22) zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Zwischenspeicherung von NO_x bei der Durchleitung des im Verfahrensschritt a erzeugten NO_x -haltigen Gases durch einen der NO_x -Erzeugungsstufe (22) nachgeschalteten und der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten NO_x -Zwischenspeicher (23; 26),

- c) Erzeugung eines H₂-haltigen Gases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten und dem NO_xZwischenspeicher (23; 26) vorgeschalteten H₂-Erzeugungsstufe (21) aus der H₂-Erzeugungsstufe (21) zugeführtem
 Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem
 Abgas,
- d) Umsetzung von im NO_x -Zwischenspeicher (23; 26) gespeicherten NO_x mit dem im Verfahrensschritt c erzeugten Gas zu NH_3 , so dass ein H_2 -haltiges und NH_3 -haltiges Reduktionsgas erzeugt wird,

wobei die Verfahrensschritte a und b mit den Verfahrensschritten c und d in zeitlichem Wechsel durchgeführt werden.

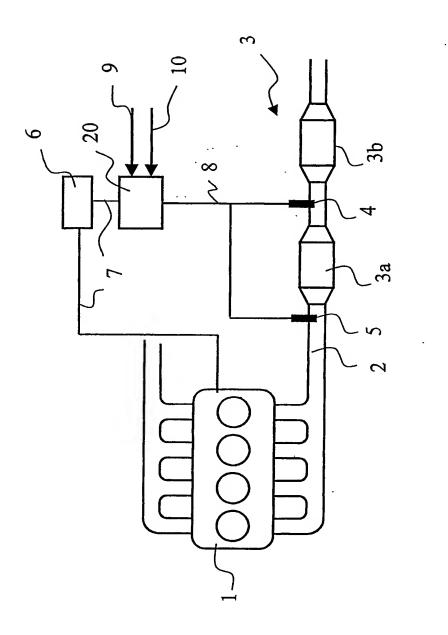
- 13. Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine, insbesondere eines Dieselmotors, mit
 - einer Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) und mit
 - einer Abgasleitung (2), in welcher ein NO_x -Reduktions-katalysator (3) angeordnet ist,

wobei ein von der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) erzeugtes Reduktionsgas stromaufwärts des NO_x -Reduktionskatalysators (3) dem Abgas zugegeben wird,

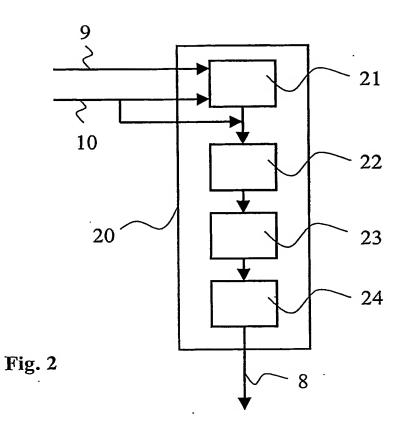
dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktionsgaserzeugung folgende Verfahrensschritte umfasst:

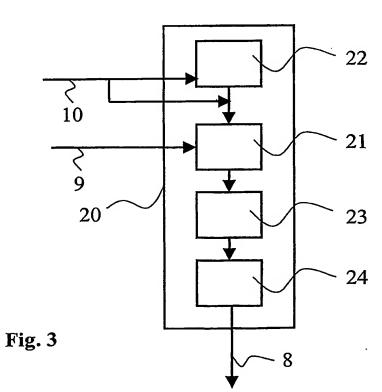
- a) Erzeugung eines NO_x -haltigen Gas von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten NO_x -Erzeugungsstufe (22) aus der NO_x -Erzeugungsstufe (22) zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas,
- b) Erzeugung eines H₂-haltigen und NH₃-haltigen Reduktionsgases von einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten und der NO_x-Erzeugungsstufe (22) nachgeschalteten H₂-Erzeugungsstufe (21) aus der H₂-Erzeugungsstufe (21) zugeführtem, im Verfahrensschritt a erzeugten NO_x-haltigen Gases, zugeführtem Kraftstoff sowie zugeführter Luft und/oder zugeführtem Abgas.

- 14. Verfahren nach Anspruch 12, dad urch gekennzeichnet, dass die NO_x-Umsetzung zu NH₃ in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zugeordneten, dem NO_x-Zwischenspeicher (23) nachgeschalteten katalytischen NH₃-Erzeugungsstufe (24) durchgeführt wird.
- 15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeich net, dass die Zwischenspeicherung von NO_x und die NO_x-Umsetzung zu NH₃ mit einem katalytischen NO_x-Zwischenspeicher (26) durchgeführt wird.
- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass in einer der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20)
 zugeordneten Fraktioniereinheit (27) ein an niedrigsiedenden
 Bestandteilen angereicherter Kraftstoff gewonnen wird, der
 der Reduktionsmittelerzeugungseinheit (20) zur Reduktionsgaserzeugung zugeführt wird.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dad urch gekennzeichnet, dass der NO_x-Reduktionskatalysator (3) in eine Denox-Katalysatorstufe (3b) zur Umsetzung von NO_x mit H₂ und in eine SCR-Katalysatorstufe (3a) zur Umsetzung von NO_x mit NH₃ aufgeteilt, und das Reduktionsgas in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung eingangsseitig der SCR-Katalysatorstufe (3a) oder eingangsseitig der Denox-Katalysatorstufe (3b) dem Abgas zugeführt wird.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass die Menge und/oder die Zusammensetzung des von der
 Reduktionsmittelerzeugungseinheit erzeugten Reduktionsgases
 in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Brennkraftmaschine
 eingestellt wird.

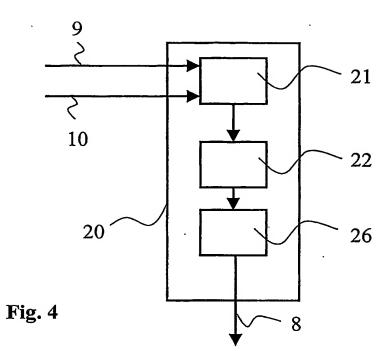


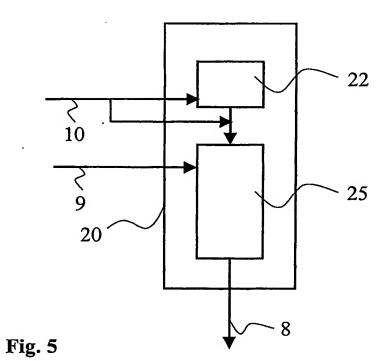












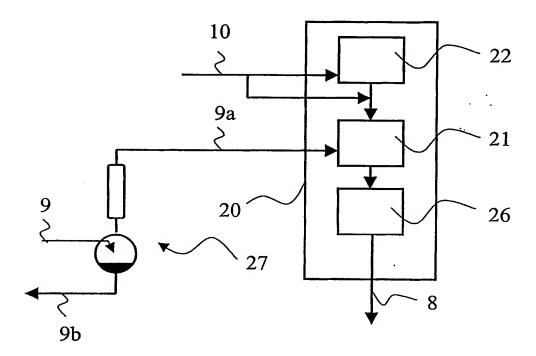


Fig. 6



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F01N3/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 FO1N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1,12,13 WO OO 76637 A (NISSELROOIJ PETRUS FRANCISCUS ; GASTEC NV (NL); BOUWMAN WILLEM HEND) 21 December 2000 (2000-12-21) abstract 1,12,13 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Α vol. 013, no. 372 (C-627), 17 August 1989 (1989-08-17) & JP 01 127028 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 19 May 1989 (1989-05-19) abstract 1,12,13 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Α vol. 005, no. 132 (C-068) 22 August 1981 (1981-08-22) & JP 56 067530 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 6 June 1981 (1981-06-06) abstract Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X X Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance Invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but tater than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 20/11/2003 5 November 2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Sideris, M



C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 02 100519 A (DAIMLER CHRYSLER AG; GOERIGK CHRISTIAN (DE); DUVINAGE FRANK (DE);) 19 December 2002 (2002-12-19) cited in the application page 14, paragraph 2 -page 16, paragraph 2; figure 4	1,12,13
A	WO 01 14698 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 1 March 2001 (2001-03-01)	·

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0076637	A	21-12-2000	NL AU CA CN EP WO	1012296 C2 5579600 A 2374647 A1 1355721 T 1204458 A1 0076637 A1	12-12-2000 02-01-2001 21-12-2000 26-06-2002 15-05-2002 21-12-2000
JP 01127028	Α	19-05-1989	NONE		
JP 56067530	Α	06-06-1981	NONE		
WO 02100519	А	19-12-2002	DE WO	10128414 A1 02100519 A1	19-12-2002 19-12-2002
WO 0114698	A	01-03-2001	US CA EP JP WO US	6560958 B1 2383551 A1 1212520 A1 2003529012 T 0114698 A1 2002194835 A1	13-05-2003 01-03-2001 12-06-2002 30-09-2003 01-03-2001 26-12-2002



zeichen Internation PCT/EP 03/08414

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 F01N3/20

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ F01N$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 76637 A (NISSELROOIJ PETRUS FRANCISCUS ; GASTEC NV (NL); BOUWMAN WILLEM HEND) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Zusammenfassung	1,12,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 372 (C-627), 17. August 1989 (1989-08-17) & JP 01 127028 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 19. Mai 1989 (1989-05-19) Zusammenfassung	1,12,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 132 (C-068), 22. August 1981 (1981-08-22) & JP 56 067530 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 6. Juni 1981 (1981-06-06) Zusammenfassung	1,12,13

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine m\u00fcndliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Ma\u00dfnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priorit\u00e4sdatum ver\u00f6fentlicht worden ist 	 "T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priortätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolitidert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheilegend ist "&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamille ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. November 2003	20/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europálsches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL – 2280 HV Rüswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Sideris, M



Internationa	zelchen	
PCT/EP 03/	08414	

		PC1/EP 03/	08414
C.(Fortsetzi	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 02 100519 A (DAIMLER CHRYSLER AG; GOERIGK CHRISTIAN (DE); DUVINAGE FRANK (DE);) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Absatz 2 -Seite 16, Absatz 2; Abbildung 4		1,12,13
A	WO 01 14698 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 1. März 2001 (2001–03–01) ————		
	·		

Im Re angeführ	echerchenbericht tes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	0076637	A	21-12-2000	NL AU CA CN EP WO	1012296 C2 5579600 A 2374647 A1 1355721 T 1204458 A1 0076637 A1	12-12-2000 02-01-2001 21-12-2000 26-06-2002 15-05-2002 21-12-2000
JP	01127028	A	19-05-1989	KEIN	E	
JP	56067530	A	06-06-1981	KEIN	E	
WO	02100519	Α	19-12-2002	DE WO	10128414 A1 02100519 A1	19-12-2002 19-12-2002
WO	0114698	A	01-03-2001	US CA EP JP WO US	6560958 B1 2383551 A1 1212520 A1 2003529012 T 0114698 A1 2002194835 A1	13-05-2003 01-03-2001 12-06-2002 30-09-2003 01-03-2001 26-12-2002